

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2002 年 7 月 25 日 (25.07.2002)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 02/056844 A1

(51) 国際特許分類: A61K 7/00,  
7/02, C09D 5/06, B01F 3/12

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/00358

(22) 国際出願日: 2002 年 1 月 18 日 (18.01.2002)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願 2001-10739 2001 年 1 月 18 日 (18.01.2001) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社資生堂 (SHISEIDO COMPANY, LTD.) [JP/JP]; 〒104-8010 東京都中央区銀座 7 丁目 5 番 5 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 岡 隆史

(OKA, Takashi) [JP/JP]; 〒224-8558 神奈川県横浜市都筑区早渕 2-2-1 株式会社資生堂 リサーチセンター (新横浜) 内 Kanagawa (JP). 古賀 信義 (KOGA, Nobuyoshi) [JP/JP]; 〒224-8558 神奈川県横浜市都筑区早渕 2-2-1 株式会社資生堂 リサーチセンター (新横浜) 内 Kanagawa (JP). 高須 恵美子 (TAKASU, Emiko) [JP/JP]; 〒224-8558 神奈川県横浜市都筑区早渕 2-2-1 株式会社資生堂 リサーチセンター (新横浜) 内 Kanagawa (JP). 梁木 利男 (YANAKI, Toshio) [JP/JP]; 〒224-8558 神奈川県横浜市都筑区早渕 2-2-1 株式会社資生堂 リサーチセンター (新横浜) 内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 石田 敬, 外 (ISHIDA, Takashi et al.); 〒105-8423 東京都港区虎ノ門三丁目 5 番 1 号 虎ノ門 3 7 森ビル 青和特許法律事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, JP, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

[続葉有]

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING DRY WATER

(54) 発明の名称: ドライウォーターの製造方法

(57) Abstract: A process for producing dry water which is in the form of a powder composed of an aqueous component coated with a hydrophobic powder and can be liquefied by spreading and rubbing before using. This process comprises putting the hydrophobic powder and the aqueous component into a hollow container having a hydrophobic closed space formed therein, stirring the contents of the closed hydrophobic hollow container at a high speed to thereby form droplets of the aqueous component and making the surface of the droplets to adsorb the hydrophobic powder uniformly, to thereby conveniently produce dry water, which is in the form of a powder but can be liquefied by spreading and rubbing before using, in a large amount.

(57) 要約:

水性成分を疎水性粉末で被覆してなる粉末状形態で、使用時に塗擦すると液化するドライウォーターの製造方法であって、疎水性密閉空間を内部に形成する中空容器内に、疎水性粉末と水性成分とを投入し、次いで、該密閉された疎水性中空容器内を高速攪拌して前記水性成分を微小水滴化させ、該微小水滴の表面に疎水性粉末を均一に吸着せしめることにより、粉末状形態でありながら使用時に塗擦すると液化するようなされているドライウォーターを、大量に、しかも簡便に製造し得るドライウォーターの製造方法。



WO 02/056844 A1



添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明 細 書

### ドライウォーターの製造方法

#### 技術分野

本発明は、微小水滴状の水性成分の表面に疎水性粉末を配向させて均一被覆せしめてなる粉末状形態で、使用時に塗擦すると液化するドライウォーターを簡便かつ大量に製造することができるドライウォーターの製造方法に関する。

#### 背景技術

従来、いわゆるドライウォーターと称される粉末状物質は、水や、水以外の水性成分を、疎水性粉末や疎水化处理した粉末等で被覆して粉末化し、使用時に塗擦すると液化するようになされている。このドライウォーターは、化粧品分野では粉末状化粧料として用いられており、また、インク、印刷業界では粉末状水性絵具等としての実現化の段階にある。

ところで、従来、ミキサー等の閉塞系混合機は、２種類以上の粉末成分を、例えば各粉末成分の凝集を解くために、粉末成分を解砕して混合攪拌することに用いられていた。これら閉塞系混合機で、水と粉末という、互いになじまない性質の内容物を混合及び攪拌するということは当業界においてはまったくなされておらず、むしろ、そのような混合は、労力、経済、資源等の点からも無駄であるという考えが当業界内に通念として広く浸透していたことから、かかる混合及び攪拌は試みられることさえもなされていなかった。

このような状況下、前記ドライウォーターは、水性成分を疎水性粉末で均一に被覆して粉末化するという構成上、両者の均一混合が

難しく、例えば、粉末状化粧料においては、サンプルミル、マグネティックスターラー、ディスパー、ホモミキサー、ポリトロン、スリーワンモーター等の小型混合機を用いて少量ずつ製造していた。これら混合機はいずれも通常、開放系で用いられることから、内容物の容器外への飛出防止上、攪拌混合速度等に限界があり、大量に製造することは難しかった。

また、従来、化粧水、美容液等の水性化粧料にラメ剤、パール剤等の粉末（疎水性粉末）を分散性よく均一に水性成分中に配合することが難しく、配合量を高めた場合これら成分が沈降、又は浮遊してしまい、製剤上問題があった。

さらに、水の存在下で不安定な成分や、水に溶解した状態で製品の物性に悪影響を及ぼしたりする成分（以下、「水存在下不安定成分」と総称）を配合した場合でも、これらの成分を安定に配合し、該成分の機能を十分に発揮し得る粉末状化粧料の大量生産が望まれる。このような水存在下不安定成分は、化粧料、医薬品等に薬剤等として配合され、その機能を発揮するためには水の介在が不可欠である水溶性の成分であるが、水との接触、光、熱等の影響により分解、失活、結晶析出、変退色、異臭を生じる等、水の存在下で不安定で、そのまま水性又は乳化型化粧料に配合すると分離、凝集、増粘等を生じるものをいう。このような成分としては、例えば美白剤、抗炎症剤、抗菌剤、ホルモン剤、ビタミン類、酵素、抗酸化剤、植物抽出液などの薬剤が挙げられる。

## 発明の開示

本発明は、上記事情に鑑み、粉末状形態でありながら使用時に塗擦により液化することができるドライウォーターを、大量に、しかも簡便に製造することができるドライウォーターの製造方法を提供

することを目的とする。

本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、従来、労力、経済、資源等の点から無駄であるとして試みることもなされていなかった、水と粉末という、互いになじまない性質の内容物を特定の条件下で閉塞系混合機を用いて混合及び攪拌したところ、驚くべきことに、従来の通念とは全く異なり、簡便に水滴状の水性成分表面を疎水性粉末で均一に被覆させることができ、ドライウォーターを大量製造することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明に従えば、水性成分を疎水性粉末で被覆してなる粉末状形態で、使用時に塗擦すると液化するドライウォーターの製造方法であって、疎水性密閉空間を内部に形成する中空容器内に疎水性粉末と水性成分とを投入し、次いで、前記疎水性中空容器内で高速攪拌により前記水性成分を微小水滴化させ、そしてその微小水滴の表面に疎水性粉末を均一に吸着せしめることを含んでなるドライウォーターの製造方法が提供される。

上記製造方法において、ドライウォーターの平均径は5 mm以下であるのが好ましく、更に好ましくは1 mm以下、特に好ましくは10nm～1 mmである。

また上記製造方法において、前記密閉された疎水性中空容器内での高速攪拌を行って水性成分を微小水滴化させるために、ホモジナイザー、ロッキングミキサー、解砕機能付ロッキングミキサー、シェーカー、V型混合機、気流攪拌型混合機、水平円筒型混合機、二重円錐型混合機、リボン型混合機又は高速流動型混合機を用いるのが好ましい。

本発明に従えば、また、上記製造方法により得られるドライウォーターを配合した粉末状化粧料が提供される。

本発明に従えば、更に上記製造方法により得られるドライウォーターを配合した粉末状絵具が提供される。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明について詳述する。

本発明において「ドライウォーター」とは、水や、水以外の水性成分を、疎水性粉末や疎水化処理した粉末等で被覆して粉末状化し、使用時に塗擦すると液化させることができる粉末形状物質又はその集合体を広く意味するものである。

本発明に用いられる疎水性粉末は、粉末自体が疎水性のもののみならず、親水性粉末等であっても粉末表面を疎水化処理した疎水化処理粉末も含む。ここで疎水性とは水と相互作用が小さく、水との親和性が小さい性質をいい、本発明において使用する疎水性粉末は平均一次粒子径が好ましくは50nm以下、更に好ましくは10～30nmのもので、表面積が $50\text{m}^2/\text{g}$ 以上が好ましく、更に好ましくは $60\sim 1000\text{m}^2/\text{g}$ である。

本発明で用いる疎水性粉末としては、具体的には、ポリアミド樹脂粉末（ナイロン粉末）、ポリエチレン粉末、ポリメタクリル酸メチル粉末、ポリスチレン粉末、スチレンとアクリル酸の共重合体樹脂粉末、ベンゾグアナミン樹脂粉末、ポリ四フッ化エチレン粉末、セルロース粉末などの有機粉末や、トリメチルシルセスキオキサン粉末などのシリコン粉末等があげられる。

本発明において使用することができる疎水化処理粉末の粉末成分としては、例えばタルク、カオリン、雲母、絹雲母（セリサイト）、白雲母、金雲母、合成雲母、紅雲母、黒雲母、リチア雲母、パーミキュライト、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸バリウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム

、ケイ酸ストロンチウム、タングステン酸金属塩、マグネシウム、シリカ、ゼオライト、硫酸バリウム、焼成硫酸カルシウム（焼セッコウ）、リン酸カルシウム、フッ素アパタイト、ヒドロキシアパタイト、セラミックパウダー、金属石鹼（ミリスチン酸亜鉛、パルミチン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウムなど）、窒化ホウ素等の無機粉末；二酸化チタン、酸化亜鉛等の無機白色顔料；酸化鉄（ベンガラ）、チタン酸鉄等の無機赤色系顔料； $\gamma$ -酸化鉄等の無機褐色系顔料；黄酸化鉄、黄土等の無機黄色系顔料；黒酸化鉄、カーボンブラック、低次酸化チタン等の無機黒色系顔料；マンゴバイオレット、バルトバイオレット等の無機紫色系顔料；酸化クロム、水酸化クロム、チタン酸コバルト等の無機緑色系顔料；群青、紺青等の無機青色系顔料；酸化チタンコーテッドマイカ、酸化チタンコーテッドオキシ塩化ビスマス、酸化チタンコーテッドタルク、着色酸化チタンコーテッドマイカ、オキシ塩化ビスマス、魚鱗箔等のパール顔料；アルミニウムパウダー、銅パウダー等の金属粉末顔料等が挙げられる。本発明ではこれら粉末成分を疎水化処理したものが用いられる。

上記疎水性粉末の中で、特にラメ剤、パール剤として用いられる疎水性の光沢成分としては、酸化チタンコーテッドマイカ、酸化チタンコーテッドオキシ塩化ビスマス、酸化チタンコーテッドタルク、着色酸化チタンコーテッドマイカ、オキシ塩化ビスマス、魚鱗箔等のパール顔料や、その他、ポリエチレンテレフタレート、ポリメチルメタクリレート積層フィルム末等が例示される。

これらの中でも、疎水性粉末として微粒子無水ケイ酸を疎水化表面処理した疎水化無水ケイ酸が好ましく用いられる。この疎水化無水ケイ酸は、表面積 $60\text{m}^2/\text{g}$ 以上のものが水性成分を均一に被覆するという点から特に好ましい。

疎水化処理の方法としては、粉末に撥水性を付与できる方法であればいかなるものでもよく、その方法は問わないが、例えば気相法、液相法、オートクレーブ法、メカノケミカル法等、通常の表面処理方法を用いることができる。

例えば疎水化処理剤を原料粉末に添加して処理を行う場合、適当な溶媒（ジクロロメタン、クロロホルム、ヘキサン、エタノール、キシレン、揮発性シリコン等）に希釈して添加してもよく、あるいは直接添加してもよい。粉末と処理剤の攪拌混合には、ボールミル、ホジャーサイトボールミル、振動ボールミル、アトライター、ポットミル、ロッドミル、パンミル、ホモミキサー、ホモディスペー、ヘンシェルミキサー、ナウターミキサー等も使用することができる。この他にも、粉末表面の活性を利用し、気相反応により 100℃以下の低温で環状オルガノシロキサンを粉体表面上で重合させる方法（特公平 1-54380 号公報参照）や、前記方法の後に表面のシリコンポリマーの Si-H 部分にグリセロールモノアシルエーテル等のペンダント基を付加させる方法（特公平 1-54381 号公報参照）等も用いることができる。

疎水化処理剤としては、特に限定されるものではないが、脂肪酸デキストリン処理粉末、トリメチルシロキシケイ酸処理粉末、フッ素変性トリメチルシロキシケイ酸処理粉末、メチルフェニルシロキシケイ酸処理粉末、フッ素変性メチルフェニルシロキシケイ酸処理粉末、メチルポリシロキサン、ジメチルポリシロキサン、トリメチルポリシロキサン、ジフェニルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン等の低粘度～高粘度油状ポリシロキサン処理粉末、ガム状ポリシロキサン処理粉末、メチルハイドロジェンポリシロキサン処理粉末、フッ素変性メチルハイドロジェンポリシロキサン処理粉末、メチルトリクロルシラン、メチルトリアルコキシシラン、ヘ



キサメチルジシラン、ジメチルジクロルシラン、ジメチルジアルコキシシラン、トリメチルクロルシラン、トリメチルアルコキシシラン等の有機シリル化合物又はそれらのフッ素置換体による処理粉末、エチルトリクロルシラン、エチルトリアルコキシシラン、プロピルトリクロルシラン、プロピルトリアルコキシシラン、ヘキシルトリクロルシラン、ヘキシルトリアルコキシシラン、長鎖アルキルトリクロルシラン、長鎖アルキルトリエトキシシラン等の有機変性シラン又はそれらのフッ素置換体による処理粉末、アミノ変性ポリシロキサン処理粉末、フッ素変性ポリシロキサン処理粉末、フッ化アルキルリン酸処理粉末等が挙げられる。また、ペルフルオロアルキルリン酸エステル・ジエタノールアミン塩類、ペルフルオロアルキル硫酸エステル・ジエタノールアミン塩類、ペルフルオロアルキルカルボン酸エステル・ジエタノールアミン塩類、ペルフルオロポリエーテルジアルキルリン酸及びその塩、ペルフルオロポリエーテルジアルキル硫酸及びその塩、ペルフルオロポリエーテルジアルキルカルボン酸及びその塩なども用いられる。

これらの疎水性粉末は1種又はそれ以上を用いてもよく、また、ドライウォーターが適用される分野（例えば粉末状化粧料、粉末状水性絵具等）に応じて、それぞれの分野に用いられ得る粉末成分を適宜、配合することができ、上記例示の粉末成分に限定されるものではない。

水性成分としては、水その他、ドライウォーターが適用される分野（例えば粉末状化粧料、粉末状水性絵具等）に応じて、それぞれの分野に用いられている任意の水溶性成分を用いることができる。

ドライウォーターを粉末状化粧料に適用する場合を例にとると、一般に化粧料として用いられる水溶性成分が任意に用いられる。かかる水溶性成分としては、例えば水溶性高分子、水溶性薬剤成分等

が挙げられるが、これら例示に限定されるものでない。また水中油型乳化組成物や、水性成分内に油分をカプセル化して内包したもの等も用いることができる。

水溶性高分子としては、化粧品に配合することができるものであれば特に限定されるものでなく、例えば天然の水溶性高分子、半合成の水溶性高分子、合成の水溶性高分子、無機の水溶性高分子等が挙げられる。

天然の水溶性高分子としては、例えばアラビアガム、トラガカントガム、ガラクタン、グアガム、ローカストビンガム、キャロブガム、カラヤガム、カラギーナン、ペクチン、マンナン、カンテン、クインスード（マルメロ）、アルゲコロイド（カッソウエキス）、デンプン（コメ、トウモロコシ、バレイショ、コムギ）等の植物系水溶性高分子；キサンタンガム、ヒアルロン酸、デキストラン、サクシノグルカン、カードラン、プルラン等の微生物系水溶性高分子；コラーゲン、カゼイン、アルブミン、ゼラチン等の動物系水溶性高分子等が挙げられる。

半合成の水溶性高分子としては、例えばアセチル化ヒアルロン酸；カルボキシメチルデンプン、メチルヒドロキシプロピルデンプン等のデンプン系水溶性高分子；メチルセルロース、ニトロセルロース、エチルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、セルロース硫酸ナトリウム、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロースナトリウム（CMC）、結晶セルロース、セルロース末等のセルロース系水溶性高分子；アルギン酸ナトリウム、アルギン酸プロピレングリコールエステル等のアルギン酸系水溶性高分子等が挙げられる。

合成の水溶性高分子としては、例えばポリビニルアルコール、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルピロリドン、カルボキシビニ

ルポリマー（商品名「ハイビスワコー（和光純薬製）」）等のビニル系水溶性高分子；ポリエチレングリコール（分子量20,000、600,000、4,000,000）等のポリオキシエチレン系水溶性高分子；ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン共重合体共重合系水溶性高分子；ポリアクリル酸ナトリウム、ポリエチルアクリレート、ポリアクリルアミド等のアクリル系水溶性高分子；ポリエチレンイミン、カチオンポリマー等が挙げられる。

無機の水溶性高分子としては、例えばベントナイト、ケイ酸AlMg（商品名「ビーガム」）、ラポナイト、ヘクトライト等が挙げられる。

水溶性高分子は1種又はそれ以上を用いることができる。それらの中でも、キサンタンガム、ヒアルロン酸、デキストラン、サクシノグルカン、カードラン、プルラン等の微生物系水溶性高分子；メチルセルロース、ニトロセルロース、エチルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、セルロース硫酸ナトリウム、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロースナトリウム（CMC）、結晶セルロース、セルロース末等のセルロース系水溶性高分子；アルギン酸ナトリウム、アルギン酸プロピレングリコールエステル等のアルギン酸系水溶性高分子などが好ましく用いられる。

ドライウォーターを化粧料に適用する場合、上記成分以外に通常の化粧料に用いられる各種の任意添加成分、例えば保湿剤、香料、防腐剤、塩類等を、本発明の効果を妨げない範囲で配合することができる。また水溶性薬剤成分も配合してもよい。このような成分としては、水存在下不安定成分が例示され、例えば、美白剤、抗炎症剤、抗菌剤、ホルモン剤、ビタミン類、酵素、抗酸化剤、植物抽出液などの薬剤が挙げられる。本発明方法により得られる粉末状化粧

料では、このような水存在下不安定成分を長期に安定して含有させることができる。

美白剤としては、アルブチン等のハイドロキノン誘導体、コウジ酸、L-アスコルビン酸及びその誘導体、トラネキサム酸及びその誘導体などが例示される。L-アスコルビン酸は、一般にビタミンCといわれ、その強い還元作用により細胞呼吸作用、酵素賦活作用、膠原形成作用を有し、かつメラニン還元作用を有する。L-アスコルビン酸誘導体としては、例えばL-アスコルビン酸モノリン酸エステル、L-アスコルビン酸-2-硫酸エステルなどのL-アスコルビン酸モノエステル類や、L-アスコルビン酸-2-グルコシドなどのL-アスコルビン酸グルコシド類又はこれらの塩（L-アスコルビン酸リン酸マグネシウムなど）などが挙げられる。

トラネキサム酸誘導体としては、トラネキサム酸の二量体（例えば塩酸トランス-4-（トランス-アミノメチルシクロヘキサンカルボニル）アミノメチルシクロヘキサンカルボン酸等）、トラネキサム酸とハイドロキノンのエステル体（例えばトランス-4-アミノメチルシクロヘキサンカルボン酸4'-ヒドロキシフェニルエステル等）、トラネキサム酸とゲンチシン酸のエステル体（例えば2-（トランス-4-アミノメチルシクロヘキシルカルボニルオキシ）-5-ヒドロキシ安息香酸及びその塩等）、トラネキサム酸のアミド体（例えばトランス-4-アミノメチルシクロヘキサンカルボン酸メチルアミド及びその塩、トランス-4-（p-メトキシベンゾイル）アミノメチルシクロヘキサンカルボン酸及びその塩、トランス-4-グアニジノメチルシクロヘキサンカルボン酸及びその塩等）などが挙げられる。

抗炎症剤としては、例えばグリチルリチン酸塩（例えばグリチルリチン酸ジカリウム、グリチルリチン酸アンモニウム等）、アラン

トインなどが挙げられる。

抗菌剤としては、例えばレゾルシン、イオウ、サリチル酸などが挙げられる。

ホルモン剤としては、例えばオキシトシン、コルチコトロピン、バソプレッシン、セクレチン、ガストリン、カルシトニンなどが挙げられる。

ビタミン類としては、例えばビタミンB<sub>6</sub>、ビタミンB<sub>6</sub>塩酸塩等のビタミンB<sub>6</sub>誘導体、ニコチン酸、ニコチン酸アミド等のニコチン酸誘導体、パントテニールエチルエーテルなどが挙げられる。

酵素としては、例えばトリプシン、塩化リゾチーム、キモトリプシン、セミアルカリプロテナーゼ、セラペプターゼ、リパーゼ、ヒアルロニダーゼなどが挙げられる。

抗酸化剤としては、チオタウリン、グルタチオン、カテキン、アルブミン、フェリチン、メタロチオネインなどが挙げられる。

植物抽出液としては、茶エキスを、イザヨイバラエキスを、オウゴンエキスを、ドクダミエキスを、オウバクエキスを、メリロートエキスを、オドリコソウエキスを、カンゾウエキスを、シャクヤクエキスを、サボンソウエキスを、ヘチマエキスを、キナエキスを、ユキノシタエキスを、クララエキスを、コウホネエキスを、ウイキョウエキスを、サクラソウエキスを、バラエキスを、ジオウエキスを、レモンエキスを、シコンエキスを、アロエエキスを、ショウブ根エキスを、ユーカリエキスを、スギナエキスを、セージエキスを、タイムエキスを、海藻エキスを、キューカンバエキスを、チョウジエキスを、キイチゴエキスを、メリッサエキスを、ニンジンエキスを、マロニエエキスを、モモエキスを、桃葉エキスを、クワエキスを、ヤグルマギクエキスを、ハマメリスエキスを、カンゾウエキスを、イチョウエキスを、イチヤクエキスをなどが挙げられる。また、プラセンタエキスを、コラーゲンも好ましく用いられる。本発明には、上記薬剤成分以外に

、通常の各種薬剤成分を配合することができる。

本発明においては、水中油型乳化組成物も用いることができる。この場合、外相（水相）には、上記した各水溶性高分子が好ましく用いられ、ここにさらに1，3-ブチレングリコール、グリセリン等保湿剤；メタリン酸塩、エデト酸塩等のキレート剤；西洋ノコギリソウ抽出液、ハマメリス抽出液等の植物抽出液を配合してもよい。この他に、通常の水溶性の任意成分を配合してもよい。

一方、内相（油相）には、一般に化粧品に用いられ得る油性成分であれば特に限定されるものでなく、例えばアボガド油、ツバキ油、タートル油、マカデミアナッツ油、トウモロコシ油、ミンク油、オリーブ油、ナタネ油、卵黄油、ゴマ油、パーシック油、小麦胚芽油、サザンカ油、ヒマシ油、アマニ油、サフラワー油、綿実油、エノ油、大豆油、落花生油、茶実油、カヤ油、コメヌカ油、シナギリ油、日本キリ油、ホホバ油、胚芽油、トリグリセリン、トリオクタン酸グリセリン、テトラオクタン酸ペンタエリスリット、トリイソパルミチン酸グリセリン等の液体油脂；カカオ脂、ヤシ油、硬化ヤシ油、パーム油、パーム核油、モクロウ核油、硬化油、モクロウ、硬化ヒマシ油等の固体油脂；ミツロウ、カンデリラロウ、綿ロウ、カルナウバロウ、ベイベリーロウ、イボタロウ、鯨ロウ、モンタンロウ、ヌカロウ、ラノリン、カポックロウ、酢酸ラノリン、液状ラノリン、サトウキビロウ、ラノリン脂肪酸イソプロピル、ラウリン酸ヘキシル、還元ラノリン、ジョジョバロウ、硬質ラノリン、セラックロウ、POEラノリンアルコールエーテル、POEラノリンアルコールアセテート、POEコレステロールエーテル、ラノリン脂肪酸ポリエチレングリコール、POE水素添加ラノリンアルコールエーテル等のロウ類；流動パラフィン、オゾケライト、スクワレン、プリスタン、パラフィン、セレシン、スクワラン、ワセリン、マイクロク

リスタリンワックス等の炭化水素油；ミリスチン酸イソプロピル、オクタン酸セチル、ミリスチン酸オクチルドデシル、パルミチン酸イソプロピル、ステアリン酸ブチル、ラウリン酸ヘキシル、ミリスチン酸ミリスチル、オレイン酸デシル、ジメチルオクタン酸ヘキシルデシル、乳酸セチル、乳酸ミリスチル、酢酸ラノリン、ステアリン酸イソセチル、イソステアリン酸イソセチル、12-ヒドロキシステアリル酸コレステリル、ジ-2-エチルヘキシル酸エチレングリコール、ジペンタエリスリトール脂肪酸エステル、モノイソステアリン酸N-アルキルグリコール、ジカプリン酸ネオペンチルグリコール、リンゴ酸ジイソステアリル、ジ-2-ヘプチルウンデカン酸グリセリン、トリ-2-エチルヘキシル酸トリメチロールプロパン、トリイソステアリン酸トリメチロールプロパン、テトラ-2-エチルヘキシル酸ペンタエリスリトール、トリ-2-エチルヘキシル酸グリセリン、トリイソステアリン酸トリメチロールプロパン、セチル2-エチルヘキサノエート、2-エチルヘキシルパルミテート、トリミリスチン酸グリセリン、トリ-2-ヘプチルウンデカン酸グリセライド、ヒマシ油脂肪酸メチルエステル、オレイン酸オイル、セトステアリルアルコール、アセトグリセライド、パルミチン酸2-ヘプチルウンデシル、N-ラウロイル-L-グルタミン酸-2-オクチルドデシルエステル、エチルラウレート、ミリスチン酸2-ヘキシルデシル、パルミチン酸2-ヘキシルデシル、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル、クエン酸トリエチル等の合成エステル油；ジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、メチルヒドロジェンポリシロキサン等の鎖状ポリシロキサン；オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン等の環状シリコーン等が挙げられるが、これら例示に限定されるものでない。油性成分

は1種又はそれ以上を用いることができる。

油相にはさらに、有機変性粘土鉱物、デンプン脂肪酸エステル、ジメチルポリシロキサン重合物等の油性ゲル化剤等を併用してもよい。さらに油性成分として、マイクロクリスタリンワックス等の高融点ワックスを微粉末化したものや、炭酸マグネシウム等の多孔質粉体、アクリレートコポリマー等の高凝集性ポリマー等に油性成分を担持吸収させ、粉末化したもの、ポリメチルメタクリレート、硬化ゼラチン、寒天等で油性成分をカプセル化したもの等を用いることもできる。

特に、油性成分をカプセル化したものを用いることにより、(i) 多種類の油分を配合して化粧料の使用性を調節、改善することができる、(ii) 油溶性薬剤、香料等をカプセル内に包含させることにより、塗擦使用時まで安定して薬剤成分、香料成分を持続させることができる等の効果がある。

カプセル化成分としては、具体的にはゼラチン、寒天、アルギン酸ナトリウム、アガロース、ロジン、アラビアゴム、エポキシ、ポリアクリルアミド、シェラック、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリウレタン、ポリスチレン、ポリエステル、ポリアミド、ウレア等が好ましいものとして例示される。

カプセル内に包含される油成分としては、化粧品に配合可能な油分であれば特に限定されることなく用いることができ、例えばレチノール、酢酸トコフェロール、1-メントール、ヒノキチオール、エチニルエストラジオール、オリーブ油、紫外線吸収剤等の油溶性薬剤成分や、香料等が挙げられるが、これらに限定されるものでない。これら油成分は1種又はそれ以上を用いることができる。油成分のカプセル化は、例えばコアセルベーション法（特開平1-266846号公報等）など、公知の方法を用いて製造することができる。



水中油型乳化組成物は、常法により調製することができ、乳化の方法は特に限定されるものでない。例えば、油相と水相を、それぞれ70℃程度に加温し、加温した水相を油相に除々に添加して、乳化機で乳化し、その後、室温まで放冷する等の方法が挙げられるが、これに限定されるものでない。

水性成分は1種又はそれ以上を用いることができる。

本発明製造方法は、これら疎水性粉末と水性成分を、疎水性密閉空間を形成する中空容器内に投入し、次いで、該密閉された疎水性中空容器内を高速攪拌して前記水性成分を微小水滴化させ、該微小水滴の表面に疎水性粉末を均一に吸着せしめて微小粉末状物質とする点に特徴がある。

ここで疎水性密閉空間とは、材料を攪拌混合するための中空容器自体が疎水性のもの（例えばテフロン、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート等の樹脂など）のみでなく、攪拌混合材料が接触する容器内壁が疎水性面であればよく、また、高速攪拌混合時に内容物が外に飛散しない程度に密閉されていればよい。このように疎水性空間とすることにより、疎水性粉末と水性成分とを攪拌混合するに際し、水性成分によって容器内壁の濡れ性が高まることに起因した離水を防止し、攪拌混合力を高め、十分に粉末化することができる。

上記疎水性密閉空間を形成する中空容器は、内容物である水性成分を微小水滴化せしめて、その表面に疎水性粉末を均一に吸着せしめるような条件で、内部空間内が高速度で攪拌される。かかる高速度攪拌は、例えば線速度（又は周速度）で100m/sec以下、更に好ましくは10～50m/secで攪拌させる。水性成分が微小水滴化されるのは、高速攪拌により内部空間に乱流が引き起こされ、水性成分が容器内壁等に衝突して跳ね返り、これを繰り返して微小水滴化

されたり、あるいは、水滴どうしが衝突して微小水滴化されることによるものと考えられる。本発明では、微小水滴化は、後述する疎水性粉末が吸着された状態で平均径（粒径）5 mm程度以下になるよう微小水滴化されるのが好ましい。疎水性粉末の吸着は極めて薄膜状態で被覆されるので、本発明では、微小水滴径と微小粉末状物質の粒径は略同一とみなしてよく、この粒径がすなわちドライウォーターの平均径（粒径）となる。上記の径が5 mmを超えると水滴表面への疎水性粉末の均一な配向が難しく、ドライウォーターを得るのが難しい。なお、「平均径（粒径）が5 mm以下」とは、個々の微小水滴が高速攪拌・混合時に合一して1つの水滴をなした場合、この合一水滴全体に疎水性粉末が吸着した状態の微小粉末状物質の径が5 mm以下ということも含む。本発明では、このように合一水滴となった場合、かかる合一水滴を1つの微小水滴としてその表面に均一に疎水性粉末が被覆される。

高速攪拌中、微小水滴化されるとほぼ同時に、この微小化された無数の水滴の表面を疎水性粉末が均一に被覆するように吸着される。水滴の表面は疎水性粉末と必ずしも完全に接触している必要はなく、当該水滴の形状を保持し得る限り、部分的に表面に空隙が存在していてもよい。このような高速攪拌力により、微小水滴表面に疎水性粉末が均一に被覆したドライウォーターの大量製造が可能となる。なお、攪拌力が強すぎたり、攪拌時間が長すぎたりすると粉末状とならなくなることから、上記した作用を奏するような範囲の攪拌力で攪拌混合を行うのが好ましい。

密閉された疎水性中空容器内で水性成分を微小水滴化させるよう高速攪拌する手段としては、例えば該内部空間を直接強制的に高速攪拌する攪拌羽根部材や、あるいは、容器自体を外力によって揺動、回転、振動等させることによって容器内部空間内の内容物を高速

攪拌させる手段等が挙げられる。具体的には、例えば、ホモジナイザー（ナイフ付きの軸が高速回転することで攪拌）、ロッキングミキサー（回転揺動型混合機。解砕羽根なし）、解砕機能付ロッキングミキサー（回転揺動型混合機。解砕羽根あり）、シェーカー、V型混合機（V字型の容器が回転することで攪拌）、気流攪拌型混合機、水平円筒型混合機、二重円錐型混合機、リボン型混合機、高速流動型混合機、等が挙げられる。中でも解砕機能付ロッキングミキサー、シェーカーが好ましく用いられる。これら混合機等を用いた場合、解砕羽根や搔上板等の付属部材により、容器内に乱流が引き起こされ、内容物が容器内壁や上記部材等に衝突して跳ね返り、このとき水性成分が微小水滴化されるものと考えられる。あるいはさらに水滴どうしが衝突してさらに微小化されるものと考えられる。

したがって、例えば内部空間に解砕羽根や搔上板等の付属部材を有しない中空円筒状のドラムを一方向（正方向、逆方向）に回転することのみによる攪拌は、乱流が生じず、水性成分が円筒内壁等に衝突したり跳ね返ったりすることがなく、微小水滴化されずに、水性成分と疎水性粉末が中空円筒内壁に沿って回転するのみなので、本発明方法に含まない。

なお、上記付属部材を有しない中空円筒状のドラムを一方向に回転させるのに加えて、ドラム自体を揺動させる動作とを併用した場合は、揺動によってドラムの上下内壁などに内容物である水性成分が衝突して跳ね返り、これにより水滴化し得るので、このような場合は本発明方法に含まれる。

また、容器内部空間に解砕羽根や搔上板等の付属部材を有さなくとも、V字型混合機のように、容器内壁どうしが少なくとも1箇所不連続面を形成するような容器や、あるいは、内壁面が凹凸部分形状を有するような容器を用いた場合などは、該容器を一方向に回

転させて攪拌する場合であっても、該不連続面に内部空気や内容物がぶつかり、水性成分が内壁に衝突して跳ね返り、微小水滴化され得ることから、このような場合は本発明方法に含まれる。

また、解砕羽根や搔上板等の付属部材を有する中空円筒状のドラムを、ドラムの回転をさせることなく、解砕羽根、搔上板等の付属部材を駆動させる場合も、これら部材の駆動によってドラム内に乱流が引き起こされ、内容物がドラム内壁に衝突して、水性成分が微小水滴化され得ることから、このような場合も本発明方法に含まれる。

解砕機能付ロックミキサーは、疎水性密閉空間を形成する中空円筒状の回転ドラムと、該回転ドラムの少なくとも一端に前記疎水性密閉空間内方に向けて配設した解砕羽根部材を有するものが好ましく用いられる。そして、例えば10～3000L容の回転ドラムを用いた場合、回転ドラムを周速度  $0.1 \sim 10 \text{ m/s}$  程度で回転させ、解砕羽根部材を前記回転ドラムと逆回転方向に周速度  $5 \sim 100 \text{ m/s}$  程度で回転させるのが好ましい。またドラムの揺動は、揺動数  $2 \sim 100 \text{ rpm}$  程度が好ましい。このように解砕機能付ロックミキサーを用いることにより、中空円筒内部に乱流が効率的に引き起こされ、水性成分が微小水滴化され、この微小水滴表面に疎水性粉末が吸着する。なお、回転ドラム内壁に、軸方向に搔上板等を複数枚突設し、該ドラムの回転時、攪拌材料を掻き上げるように設置すれば、ドラム内の乱流をより効率的に発生せしめることができ好ましい。この場合、解砕羽根部材、搔上板ともに、疎水性部材、あるいは表面疎水化処理をされたものを用いる。かかる解砕機能付ロックミキサーとしては、例えば、RMD シリーズ等として市販されている乾式粉体混合機（愛知電機社製）などが好ましく用いられるが、これらに限定されるものでない。

シェーカーは、疎水性密閉空間を形成する中空円筒状の容器を少なくとも上下、左右のいずれかの方向に振盪可能なものが好ましく用いられる。シェーカーは通常、その外部に密閉容器（中空円筒状の容器）を取り付け、シェーカーの振盪がそのまま密閉容器に伝達されるようになっている。そして疎水性の該密閉容器内に疎水性粉末と水性成分を投入し、密閉容器10～500mL 容程度の場合、シェーカーを振盪数 100～600rpm程度で上下方向、あるいは左右方向に振盪させる。このように振盪させることにより、上下内壁面、あるいは左右内壁面に内部空気とともに材料がぶつかって乱流が発生し、水性成分が微小水滴化、好ましくは平均径 5 mm以下程度に微小水滴化され、この水滴表面に疎水性粉末が吸着する。この場合も、密閉容器は疎水性樹脂（例えばテフロン、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート等）で製造したものか、あるいは少なくとも内壁面が疎水性面をなすものが用いられる。かかるシェーカーとしては、例えば、AWシリーズ、ASシリーズ等として市販されている万能シェーカー（井内盛栄堂製）等が好ましく用いられるが、これらに限定されるものでない。

解砕機能付ロッキングミキサー、シェーカーともに、ドライウォーターの製造においては、上述したように攪拌力が強すぎると粉末状とならないことから、微小水滴化とするに好適な程度の攪拌を行うことにより、均一被覆の良好な粉末状製剤を得ることができる。

なお、ドライウォーターの製造方法においては、製造時には高速攪拌のための空間が必要なことと、疎水性粉末は一般に嵩高いことから、製造容器の容量（L）に対して原料重量（kg）で5～50%程度用いるのが好ましい。例えば、容器10L容のものでは原料重量 0.5～5 kg程度とするのが好ましい。

従来、これら解砕機能付ロッキングミキサー等の攪拌混合機は、

通常、回転ドラムはSUS等の金属からなり、疎水性空間を形成せず、凝集粉や吸湿粉体の解砕混合や、異なる粉体どうしの混合には用いられていたが、疎水性粉末と水性成分という、互いになじまない性質の内容物を混合・攪拌して、微小水滴表面に疎水性粉末を均一に被覆してドライウォーターを製造するために用いられたことはなかった。

なお、本発明の製造方法において、疎水性粉体と水性成分との攪拌混合比は、用いる疎水性粉末、水性成分、製造スケール等により一概にいえるものでないが、疎水性粉末（疎水化無水ケイ酸など）：水性成分＝0.1：99.9～20：80程度が好ましく、更に好ましくは0.1：99.9～7：93である。疎水性粉末が少なすぎると、水性成分表面を被覆して粉末化することができず、意図する粉末形態を得ることができなくなるおそれがある。一方、疎水性粉末が多すぎると、多量の水性成分表面を被覆して粉末形態とすることができるようになるが、使用時塗擦化しても液化が困難となり、官能上好ましくない。なお、ラメ剤、パール剤を配合する場合は、疎水性粉末全量100重量部に対し2～50重量部程度配合するのが好ましく、更に好ましくは5～20重量部である。

ドライウォーターを粉末状水性絵具に適用した場合、例えば、水性成分として色素を用い、これを疎水性粉末で均一に被覆することによって、該粉末形態の絵具を筆などで壁、紙等に塗擦するだけで簡便にペイントすることができる等の利点がある。

本発明により初めて、疎水性粉末と水性成分を疎水性密閉空間内で高速攪拌混合して、水性成分を微小水滴化し、該微小水滴表面に疎水性粉末を均一被覆するという、当業界ではおよそ考え及びもしなかった技術的手法が採用され、従来に比べて格段に大量かつ簡便にドライウォーターを製造することが可能となった。

またこの製造方法により得られたドライウォーターを用いて、例えば、製品の長期保存安定性にも優れ、さらに、従来化粧品への配合が難しいとされていた水存在下不安定成分を組成中に長期間に亘り安定に保持することができる粉末状化粧料や、そのまま紙面上に壁面上にブラシや筆などで塗擦するだけで簡便かつ手軽に使用できる粉末状絵具等が提供される。

## 実施例

以下、本発明を実施例に基づきさらに詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。なお、配合量はすべて重量%を示す。

実施例に先立ち、本発明で用いた試験法および評価法を説明する。

### 製剤化評価

下記表に示す処方で実施例品を製造した場合、粉末状として製剤化されたかどうかを外観から下記基準により評価した。

### 評価

○：粉末状として製剤化された

△：スフレ状の製剤となった

×：粉末相と水相とに二層分離し製剤化が不完全であった

### 薬剤（水存在下不安定成分）安定性試験

下記表に示す処方の実施例品について、40℃で保存（1ヵ月、3ヵ月及び6ヵ月）したときの薬剤成分の残存量を、高速液体クロマトグラフィー（HPLC）により測定し、これから残存率を調べた。

### 製品の長期保存安定性試験

下記表に示す処方の実施例品を、0℃、室温、40℃、露光条件（

日光照射) 下で 6 ヶ月間保存したサンプルについて下記基準により評価した。

### 評価

- ◎：化粧料は変化しなかった
- ：容器に粉末または水滴が若干付着した
- △：若干離水を起こした
- ×：離水が著しく製剤破壊が起こった

### 実施例 1

下記表 1 に示す組成で粉末状化粧料を製造した。上記試験方法により製剤化を評価した。結果を表 1 に示す。なお、表 1 中、ジメチルシリコーンオイル処理無水ケイ酸<sup>(\*)</sup> は、「アエロジル R-812S」(日本アエロジル(株)社製；表面積 220 m<sup>2</sup> / g) を用いた。

表 1

配合成分		実施例 1
(1)ジメチルシリコーンオイル処理無水ケイ酸 <sup>(*)</sup>		5.00
(2)エデト酸塩		0.20
(3)1, 3-ブチレングリコール		20.00
(4)防腐剤		適量
(5)トラネキサム酸		1.00
(6)精製水		残余
製 剤 化	高速攪拌時間 10分間	×
	20分間	×
	30分間	○
	60分間	○
	90分間	○



## 製法

成分（２）～（６）を混合し常法により化粧水（水性成分）を調製した後、この化粧水（水性成分）と成分（１）とを疎水性容器（容量0.2 L）内に入れ、これを手振りで混合した。次に、該容器をシェーカー（井内盛栄堂製）にセットし、振盪速度350rpmで運転し、上下方向に高速攪拌させ、経時で粉末状化粧料の製剤化可否を上記評価法に基づき目視により判定した。

表１の結果から明らかなように、実施例１の粉末状化粧料は、高速攪拌30分間で製剤化できることがわかる。なお、得られた粉末状化粧料は、径0.3mm程度の無数の微小な粉末状物質の集合体（ドライウォーター）であった。

## 実施例 2

下記表２に示す組成で粉末状化粧料を製造した。上記試験方法により製剤化を評価した。結果を表２に示す。なお、表２中、ジメチルシリコーンオイル処理無水ケイ酸<sup>(\*)</sup>は、「アエロジルRY200S」（日本アエロジル製；表面積80m<sup>2</sup> / g）を、またシリコーン系化合物<sup>(\*\*)</sup>は「シリコーンパウダーE506-W」（東レ・ダウコーニング・シリコーン（株）製）を、それぞれ用いた。

表 2

配合成分		実施例 2
(1)ジメチルシリコーンオイル処理無水ケイ酸 <sup>(*)</sup>		4.00
(2)シリコーン系化合物 <sup>(**)</sup>		5.00
(3)エデト酸塩		0.10
(4)クエン酸		0.08
(5)クエン酸ナトリウム		0.12
(6)1, 3-ブチレンジグリコール		10.00
(7)グリセリン		10.00
(8)防腐剤		適量
(9)キサントガム		0.05
(10)L-アスコルビン酸-2-グルコシド		2.00
(11)苛性カリ		0.40
(12)精製水		残余
製 剤 化	高速攪拌時間 3 分間	×
	5 分間	○
	10分間	○
	15分間	○
	20分間	△

製法

成分(2)～(11)を混合し常法により化粧水(水性成分)を調製した後、その化粧水(水性成分)と成分(1)とを解砕機能付ロッキングミキサー(愛知電機製)のドラム(容量10L)内に入れ、次いで解砕機能付ロッキングミキサーの該ドラムを周速度 0.5m/s で回転させ、これを揺動し、さらに解砕羽根を駆動して、ドラム

内を高速攪拌して、経時で粉末状化粧料の製剤化可否を上記評価法に基づき目視により判定した。

表 2 の結果から明らかなように、実施例 2 の粉末状化粧料は、高速攪拌 5 ～ 15 分間で製剤化できることがわかる。なお、得られた粉末状化粧料は、径 0.2mm 程度の無数の微小な粉末状物質の集合体（ドライウォーター）であった。

### 実施例 3

下記表 3 に示す組成で粉末状化粧料を製造した。上記試験方法により製剤化を評価した。結果を表 3 に示す。なお、表 3 中、ジメチルシリコーンオイル処理無水ケイ酸<sup>(\*)</sup> は、「アエロジル R 202」（日本アエロジル（株）製；表面積 100m<sup>2</sup> / g）を用いた。

表 3

配合成分		実施例 3
(1)ジメチルシリコーンオイル処理無水ケイ酸 <sup>(*)</sup>		6.00
(2)エデト酸塩		0.05
(3)クエン酸		0.02
(4)クエン酸ナトリウム		0.12
(5)1, 3-ブチレングリコール		15.00
(6)ポリエチレングリコール400		5.00
(7)防腐剤		適量
(8)アルブチン		5.00
(9)精製水		残余
製 剤 化	高速攪拌時間 5 分間	×
	20分間	○
	30分間	○
	60分間	○
	90分間	△

製 法

成分(2)～(9)を混合し常法により化粧水(水性成分)を調製した後、その化粧水(水性成分)と成分(1)とをロッキングミキサー(解砕機能なし。愛知電機製)のドラム(容量10L)内に入れ、次いでロッキングミキサーの該ドラムを周速度 0.6m/s で回転させ、さらに揺動させて、ドラム内を高速攪拌し、経時で粉末状化粧料の製剤化可否を上記評価法に基づき目視により判定した。

表3の結果から明らかなように、実施例3の粉末状化粧料は、高速攪拌20～60分間で製剤化できることがわかる。なお、得られた粉

末状化粧料は、径0.2mm 程度の無数の微小な粉末状物質の集合体（ドライウォーター）であった。

#### 実施例 4

下記表 4 に示す組成で粉末状化粧料を製造した。上記試験方法により製剤化を評価した。結果を表 4 に示す。なお、表 4 中、ジメチルシリコーンオイル処理無水ケイ酸<sup>(\*)</sup> は、「アエロジルRY200S」（日本アエロジル（株）社製；表面積80m<sup>2</sup> / g）を用いた。

表 4

配合成分		実施例 4
(1)ジメチルシリコーンオイル処理無水ケイ酸 <sup>(*)</sup>		10.00
(2)エデト酸塩		0.10
(3)クエン酸		0.05
(4)クエン酸ナトリウム		0.15
(5)1, 3-ブチレンジグリコール		10.00
(6)グリセリン		3.00
(7)防腐剤		適量
(8)キサントガム		0.01
(9)パントテニールエチルエーテル		0.05
(10)苛性カリ		0.38
(11)精製水		残余
製 剤 化	高速攪拌時間 10分間	×
	25分間	○
	40分間	○
	60分間	○
	90分間	△

## 製法

成分（２）～（１１）を混合し常法により化粧水（水性成分）を調製した後、その化粧水（水性成分）と成分（１）とをＶ型ブレンダー（入江製作所製）のＶ字ドラム（容量３Ｌ）内に入れて混ぜ合わせ、次いでＶ字ドラムの回転速度を３０rpm で運転し、経時で粉末状化粧料の製剤化可否を上記評価法に基づき目視により判定した。

表４の結果から明らかなように、実施例４の粉末状化粧料は、高速攪拌２５～６０分間で製剤化できることがわかる。なお、得られた粉末状化粧料は、径０．３mm 程度の無数の微小な粉末状物質の集合体（ドライウォーター）であった。

## 実施例 5

下記表５に示す組成で、疎水性粉末としてラメ剤を配合した粉末状化粧料を製造した。上記試験方法により製剤化を評価した。結果を表５に示す。なお、表５中、ジメチルシリコーンオイル処理無水ケイ酸<sup>(\*)</sup>は「アエロジルＲ２０２」（日本アエロジル（株）製；表面積 １００m<sup>2</sup> ／g）を、「無水ケイ酸」<sup>(\*\*)</sup>は「シルデックスＬー５１」（旭硝子（株）製）を、それぞれ用いた。

表 5

配合成分		実施例 5
(1)ジメチルシリコーンオイル処理無水ケイ酸 <sup>(*)</sup>		5.00
(2)無水ケイ酸 <sup>(**)</sup>		7.00
(3)マイカ		適量
(4)ジプロピレングリコール		10.00
(5)イオン交換水		残余
(6)グリセリン		5.00
(7)エデト酸塩		0.01
(8)クエン酸		適量
(9)クエン酸ナトリウム		適量
製 剤 化	高速攪拌時間 10分間	×
	25分間	○
	40分間	○
	60分間	○
	90分間	△

製法

成分(4)～(9)を混合し常法により化粧水(水性成分)を調製した後、その化粧水(水性成分)と成分(1)～(3)を解砕機能付きロックミキサー(愛知電機(株)製)のカプセル(容量60L)内に入れ、次いで該カプセルを周速度0.6m/sで回転させ、さらに揺動し、解砕羽根を駆動して、カプセル内を高速攪拌させて、経時で粉末状化粧水の製剤化可否を上記評価法に基づき目視により判定した。

表5の結果から明らかなように、実施例5の粉末状化粧料は、高

速攪拌25～60分間で製剤化できることがわかる。なお、得られた粉末状化粧料は、径0.2mm程度の無数の微小な粉末状物質の集合体（ドライウォーター）であった。

この粉末状化粧料を、例えばボディパウダーに配合することにより、みずみずしく、しっとり感に優れたボディパウダーを得ることができる。また、水相に配合することにより、従来のような経時でラメ剤が沈殿、分離等の現象がみられず、均一分散に優れた水相を有する水性化粧料が得られる。

#### 製品の長期保存安定性

実施例5で調製した本発明粉末状化粧料について、上記した長期保存安定性試験方法により製品の長期保存安定性を評価した。結果を表6に示す。

表 6

	実施例 5
0℃保存	○
室温保存	◎
40℃保存	○
露光条件下	○

表6の結果から明らかなように、実施例5の粉末状化粧料は、各保存条件下で6ヶ月経過後も製剤の形態がほとんど変化なく、経時の製品保存安定性において問題のないものであった。

#### 薬剤（水存在下不安定成分）の安定性

実施例1及び2で調製した本発明粉末状化粧料について、上記した薬剤（水存在下不安定成分）安定性試験方法により、水存在下不安定成分の安定性を評価した。結果を表7に示す。



表 7

	製剤中の水存在下不安定成分*の残存率（重量％）		
	1 カ月	3 カ月	6 カ月
実施例 1	100	98	98
実施例 2	100	99	99

\* ： 実施例 1 ＝ トラネキサム酸

実施例 2 ＝ L - アスコルビン酸 - 2 - グルコシド

表 7 の結果から明らかなように、実施例 1 及び 2 の粉末状化粧料のいずれにおいても、40℃で 6 ヶ月経過後も不安定有効成分がほとんど残存しており、経時の薬剤安定性において問題のないものであった。

#### 製品の長期保存安定性

実施例 1 及び 2 で調製した本発明粉末状化粧料について、上記した長期保存安定性試験方法により製品の長期保存安定性を評価した。結果を表 8 に示す。

表 8

	実施例 1	実施例 2
0℃保存	○	○
室温保存	◎	◎
40℃保存	○	○
露光条件下	○	○

表 8 の結果から明らかなように、実施例 1 及び 2 の粉末状化粧料のいずれにおいても、各保存条件下で 6 ヶ月経過後も製剤の形態がほとんど変化なく、経時の製品保存安定性において問題のないものであった。

実施例 6

下記表 9 に示す組成で粉末状水性絵具を製造した。上記試験方法により実施例 6 の製剤化を評価した。結果を表 9 に示す。なお、表 9 中、ジメチルシリル化処理無水ケイ酸<sup>(\*)</sup> は「アエロジル R-972」(日本アエロジル(株)製; 表面積 $110 \text{ m}^2 / \text{g}$ )を用いた。

表 9

配合成分		実施例 6
(1)ジメチルシリル化処理無水ケイ酸 <sup>(*)</sup>		10.00
(2)色素		適量
(3)水		残余
製 剤 化	高速攪拌時間 10分間	×
	25分間	×
	40分間	○
	60分間	○
	90分間	○

製法

成分(2)及び(3)を混合し水性絵具を調製した後、その水溶液と成分(1)とを疎水性容器(容量0.2 L)内に入れ、これを手振りで混合した。次に、該容器をシェーカー(井内盛栄堂製)にセットし、振盪速度300rpmで運転し、上下方向に高速攪拌させ、経時で粉末状水性絵具の製剤化可否を上記評価法に基づき目視により判定した。

表 9 の結果から明らかなように、実施例 6 の粉末状水性絵具は、高速攪拌40分間で製剤化できることがわかる。なお、得られた粉末状水性絵具は、径0.2mm 程度の無数の微小な粉末状物質の集合体(ドライウォーター)であった。

### 産業上の利用可能性

以上詳述したように、本発明によれば、従来、大量生産が難しいとされていた、ドライウォーターを大量に、しかも簡便に製造することが可能となった。本発明により、製品の長期保存安定性にも優れ、さらに、従来化粧品への配合が難しいとされていた水存在下不安定成分を組成中に長期間に亘り安定に保持することができる粉末状化粧料の大量製造が可能となった。また本発明を粉末状絵具へ適用してその大量製造も期待される。

## 請 求 の 範 囲

1. 水性成分を疎水性粉末で被覆してなる粉末状形態で、使用時に塗擦すると液化するドライウォーターの製造方法であって、

疎水性密閉空間を内部に形成する中空容器内に疎水性粉末と水性成分とを投入し、次いで、前記疎水性中空容器内で高速攪拌により前記水性成分を微小水滴化させ、そしてその微小水滴の表面に疎水性粉末を均一に吸着せしめることを含んでなるドライウォーターの製造方法。

2. 前記ドライウォーターの平均径が5 mm以下である請求項1に記載の製造方法。

3. ホモジナイザー、ロッキングミキサー、解砕機能付ロッキングミキサー、シェーカー、V型混合機、気流攪拌型混合機、水平円筒型混合機、二重円錐型混合機、リボン型混合機又は高速流動型混合機を用いて前記中空容器内で水性成分の微小水滴を形成してその表面に疎水性粉末を均一に吸着して平均径が5 mm以下のドライウォーターを生成せしめるのに十分な高速で攪拌させる請求項2に記載の製造方法。

4. 請求項1～3のいずれか1項に記載の製造方法により得られるドライウォーターを含む粉末状化粧料。

5. 請求項1～3のいずれか1項に記載の製造方法により得られるドライウォーターを含む粉末状絵具。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/00358

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> A61K7/00, 7/02, C09D5/06, B01F3/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> A61K7/00, 7/02, C09D5/06, B01F3/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2000-309506 A (Shiseido Co., Ltd.), 07 November, 2000 (07.11.00), Full text (Family: none)	1-5
Y	JP 2000-309505 A (Shiseido Co., Ltd.), 07 November, 2000 (07.11.00), Full text (Family: none)	1-5
Y	JP 2000-247823 A (Shiseido Co., Ltd.), 12 September, 2000 (12.09.00), Full text (Family: none)	1-5
Y	JP 2000-264813 A (Kose Corp.), 26 September, 2000 (26.09.00), Full text (Family: none)	1-5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
12 April, 2002 (12.04.02)

Date of mailing of the international search report  
23 April, 2002 (23.04.02)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/00358

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 11-130614 A (Kose Corp.), 18 May, 1999 (18.05.99), Full text (Family: none)	1-5
Y	EP 855177 A2 (Kose Corp.), 29 July, 1998 (29.07.98), Full text & JP 10-265367 A & US 6126926 A & CA 2226996 A & CN 1194824 A & KR 98070544 A	1-5
Y	JP 06-211620 A (Kose Corp.), 02 August, 1994 (02.08.94), Full text (Family: none)	1-5
Y	EP 753338 A1 (Tokushu Kika Kogyo K.K.), 15 January, 1997 (15.01.97), Full text & JP 09-075698 A & US 5582484 A & DE 69506094 A & CN 1140099 A & KR 97005379 A & TW 291445 A	1-5
Y	JP 11-333275 A (Tokushu Kika Kogyo K.K.), 07 December, 1999 (07.12.99), Full text (Family: none)	1-5

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> A61K7/00, 7/02, C09D5/06, B01F3/12

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> A61K7/00, 7/02, C09D5/06, B01F3/12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2000-309506 A (株式会社資生堂) 2000.11.07 全文 (ファミリーなし)	1-5
Y	JP 2000-309505 A (株式会社資生堂) 2000.11.07 全文 (ファミリーなし)	1-5
Y	JP 2000-247823 A (株式会社資生堂) 2000.09.12 全文 (ファミリーなし)	1-5

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

12.04.02

国際調査報告の発送日

23.04.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

榎本 佳予子



4P

9638

電話番号 03-3581-1101 内線 3492

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2000-264813 A (株式会社コーセー) 2000. 09. 26 全文 (ファミリーなし)	1-5
Y	JP 11-130614 A (株式会社コーセー) 1999. 05. 18 全文 (ファミリーなし)	1-5
Y	EP 855177 A2 (KOSE CORPORATION) 1998. 07. 29 全文 &JP 10-265367 A &US 6126926 A &CA 2226996 A &CN 1194824 A &KR 98070544 A	1-5
Y	JP 06-211620 A (株式会社コーセー) 1994. 08. 02 全文 (ファミリーなし)	1-5
Y	EP 753338 A1 (TOKUSHU KIKI KOGYO KABUSHIKI KAISHA) 1997. 01. 15 全文 &JP 09-075698 A &US 5582484 A &DE 69506094 A &CN 1140099 A &KR 97005379 A &TW 291445 A	1-5
Y	JP 11-333275 A (特殊機化工業株式会社) 1999. 12. 07 全文 (ファミリーなし)	1-5